

**PRODUCTION OF DOUBLE-LAYERED ADHESIVE SHEET**

Patent Number: JP6248241  
Publication date: 1994-09-06  
Inventor(s): MATSUURA SHUICHI; others: 01  
Applicant(s):: HITACHI CHEM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP6248241  
Application JP19930032314 19930222  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09J7/02 ; C08G73/10 ; H01L23/50  
EC Classification:  
Equivalents:

//

**Abstract**

**PURPOSE:**To provide a double-layered adhesive sheet excellent in heat resistance, low in water absorption, suitable for bonding semiconductor chips, etc., and improved in the reliability of semiconductor packages.

**CONSTITUTION:**The method for producing the double-layered adhesive sheet comprises coating one surface or both the surfaces of a surface-treated heat-resistant film (preferably a polyimide film) with the varnish of a polyamic acid or polyimide containing units of formula I or II (R<1> to R<4> are H, 1-4 alkyl, alkoxy, but at least two of R<1> to R<4> are alkyl, alkoxy; R<5> is H, 1-4C alkyl; X is CH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, etc.; Ar<1> is tetravalent aromatic group) and having a glass transition temperature of  $\geq 250$  deg.C, and subsequently heating the coated film to form an adhesive agent layer. The polyamic acid or polyimide is preferably produced from a diamine such as 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetramethyldiphenylmethane or diisocyanate and an acid dianhydride such as pyromellitic dianhydride.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-248241

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月 6 日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	機別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J K D	6904-4 J		
	J K Z	6904-4 J		
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		
H 0 1 L 23/50	Y	9272-4 M		
	S	9272-4 M		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-32314

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月 22 日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 松浦 秀一

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株  
式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 岩崎 良英

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株  
式会社筑波開発研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

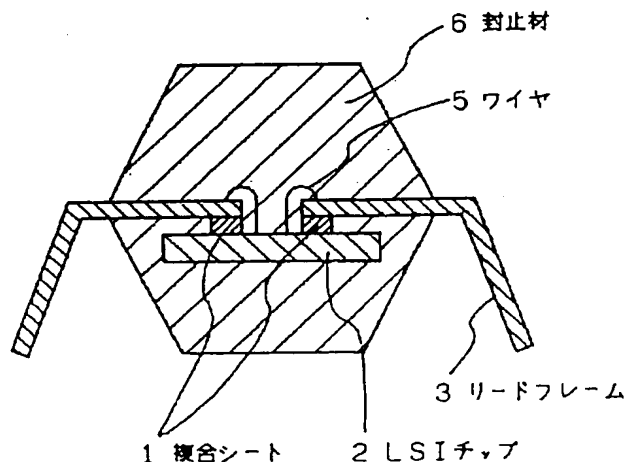
(54)【発明の名称】 複合接着シートの製造法

(57)【要約】

【目的】 リードフレーム、金属板、セラミック板、有機配線板等の被着体上に接着可能な複合シートの製造法を提供する。

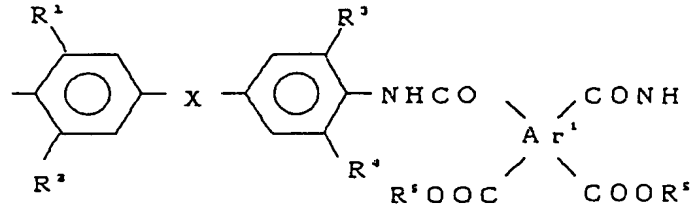
【構成】 4、4'-ジアミノ-3、3'-、5、5'-テトラインプロピルジフェニルメタン (IPDDM) と N、N-ジメチルホルムアミド (DMF) ビスフェノール A ビストリメリテート二無水物 (BABT) 反応させてポリアミド酸を合成し、得られたポリアミド酸のワニスに無水酢酸及びピリジンを加え、反応させてポリイミドを合成し、ポリイミドのNMPワニスをプラズマ処理したユービレックス S フィルム上に塗布した後、100℃で10分、さらに300℃で10分乾燥して複合シートを得た。この複合シートを42アロイに重ねて350℃、3MPaで5秒押し付けた後、90度引き剥がし強さを測定したところ、0.8kN/mであった。

【効果】 この複合シートを用いて図1のように半導体チップをパッケージした後、85℃、85%RHの条件で48h吸湿処理した後、260℃のはんだ浴につけたがクラックは発生しなかった。

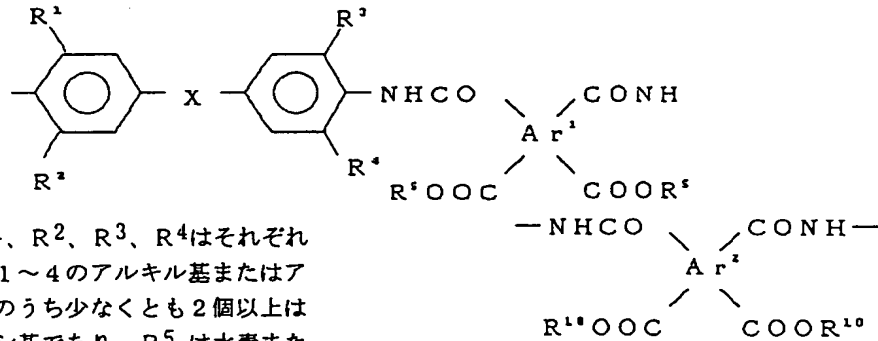


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面処理した耐熱フィルムの片面または両面に、一般式が化1または化2で表わされる構成単位を含み、ガラス転移温度が250℃以上となるポリアミド



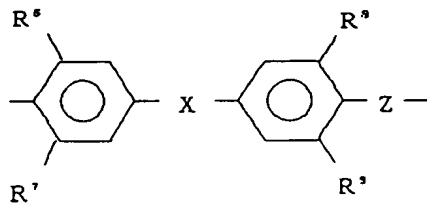
## 【化2】



【化1、化2において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素もしくは炭素数1～4のアルキル基またはアルコキシ基であってこれらのうち少なくとも2個以上はアルキル基またはアルコキシ基であり、R<sup>5</sup>は水素または炭素数1～4のアルキル基であり、Xは—CH<sub>2</sub>—、—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、—O—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—または—NHCO—で表わされる基であり、Ar<sup>1</sup>は4価の芳香族基である。]

【請求項2】 表面処理した耐熱フィルムの片面または両面に、一般式が化3で表わされる構成単位を含む耐熱性樹脂のワニス塗布した後加熱して接着剤層を形成させるものであって、接着剤層の樹脂は化4、化5、化6、化7、化8の芳香族基に連結する基の10～90モル%がアミド基でありかつガラス転移温度が250℃以上のものであることを特徴とする複合接着シートの製造法。

## 【化3】



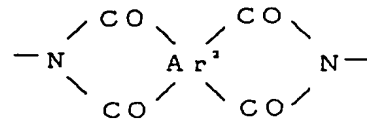
【化3において、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に水素もしくは炭素数1～4のアルキル基またはアルコキシ基であってこれらのうち少なくとも2個以上はアルキル基またはアルコキシ基であり、Xは—CH<sub>2</sub>—、—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、—O—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—または—NHCO—で表わされる基であり、Zは化4、化5、化6、化7、化8

## 【化4】

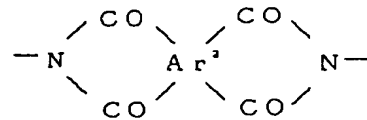
酸またはポリイミドのワニスを塗布した後加熱して接着剤層を形成させることを特徴とする複合接着シートの製造法。

## 【化1】

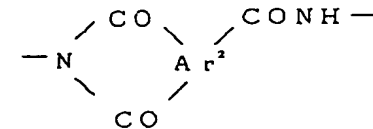
## 【化5】



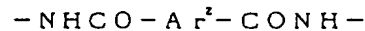
## 【化6】



## 【化7】



## 【化8】



(化4、化5、化6、化7、化8においてAr<sup>2</sup>は2～4価の芳香族基、R<sup>10</sup>は水素または炭素数1～4のアルキル基である。) で表わされる基である。]

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リードフレーム、金属板、セラミック板、有機配線板等の被着体上に接着可能な複合シートの製造法に関する。特に本発明は、耐熱性が優れ、吸水率の低い、半導体チップなどの接着に適した複合シートの製造法に関する。

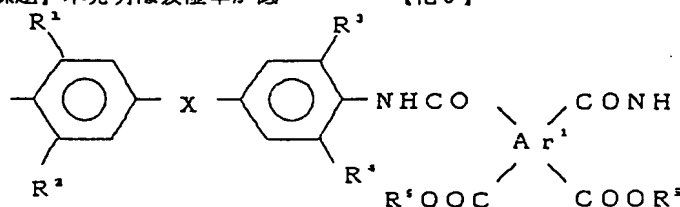
## 【0002】

【従来の技術】 従来、半導体用リードフレームとチップ

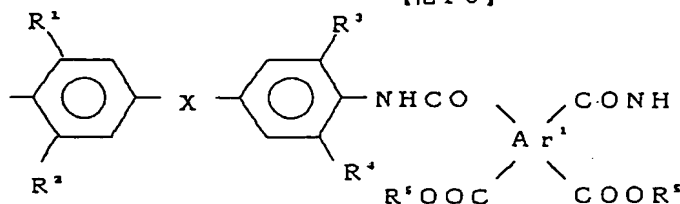
の接続にはエポキシ系の熱硬化性接着剤や耐熱性ホットメルト接着剤が使用されていた。近年、チップが大きくなるにつれ、パッケージ中に占めるチップの割合が高くなってきた。そのため接着剤や封止材が吸湿した場合、はんだ接続時の熱により吸湿された水分が膨張し、その結果パッケージにクラックが生じる現象が多発するようになった。この現象を防止するためには、接着剤の低吸湿化とはんだ接続時の温度に耐えられるように高耐熱化が必要である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は吸湿率が低



【0006】

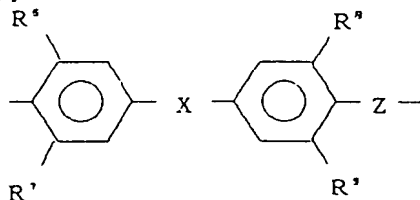


【0007】【化9、化10において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素もしくは炭素数1～4のアルキル基またはアルコキシ基であってこれらのうち少なくとも2個以上はアルキル基またはアルコキシ基であり、R<sup>5</sup>は水素または炭素数1～4のアルキル基であり、Xは-CH<sub>2</sub> -、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -、-O-、-SO<sub>2</sub> -、-CO-または-NHCO-で表わされる基であり、Ar<sup>1</sup>は4価の芳香族基である。】

【0008】本発明の第二の発明は、表面処理した耐熱フィルム片面または両面に、一般式が化3で表わされる構成単位を含む耐熱性樹脂のワニス塗布した後加熱して接着剤層を形成させるものであって、接着剤層の樹脂は化4、化5、化6、化7、化8の芳香族基に連結する基の10～90モル%がアミド基でありかつガラス転移温度が250℃以上のものであることを特徴とする複合接着シートの製造法である。

【0009】

【化11】



【0010】【化11において、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に水素もしくは炭素数1～4のアルキル基

く、耐熱性が高い接着剤層を有する複合シートを提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の第一の発明は、表面処理した耐熱フィルムの片面または両面に、一般式が化1または化2で表わされる構成単位を含み、ガラス転移温度が250℃以上となるポリアミド酸またはポリイミドのワニスを塗布した後加熱して接着剤層を形成させることを特徴とする複合接着シートの製造法である。

【0005】

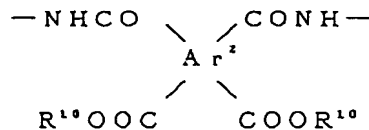
【化9】

【化10】

またはアルコキシ基であってこれらのうち少なくとも2個以上はアルキル基またはアルコキシ基であり、Xは-CH<sub>2</sub> -、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -、-O-、-SO<sub>2</sub> -、-CO-または-NHCO-で表わされる基であり、Zは化12、化13、化14、化15、化16

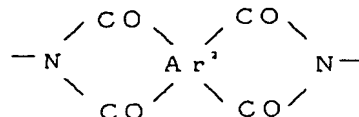
【0011】

【化12】



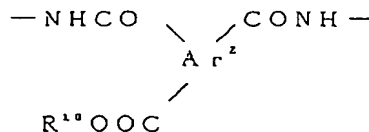
【0012】

【化13】



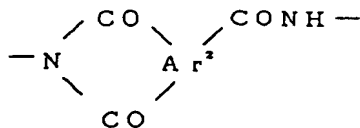
【0013】

【化14】



【0014】

【化15】

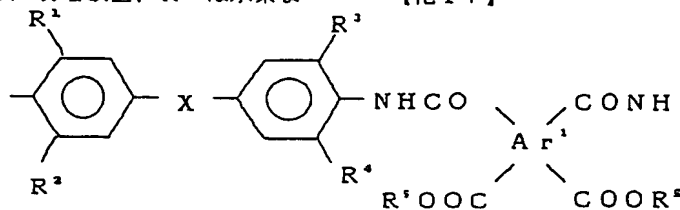


【0015】

【化16】



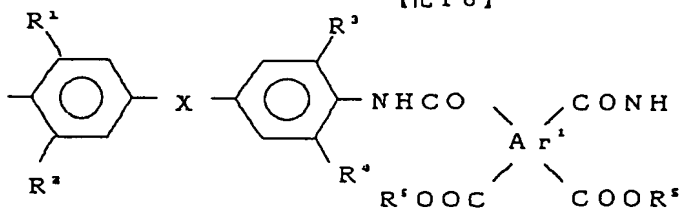
【0016】(化12、化13、化14、化15、化16において $Ar^2$ は2~4価の芳香族基、 $R^{10}$ は水素ま



【0018】

【化17】

【0019】

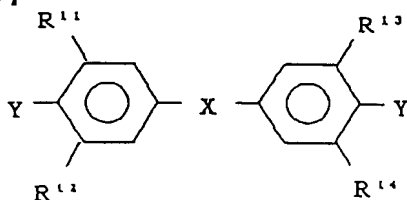


【化18】

【0020】(化17、化18において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれ独立に水素もしくは炭素数1~4のアルキル基またはアルコキシ基であってこれらのうち少なくとも2個以上はアルキル基またはアルコキシ基であり、 $R^5$ は水素または炭素数1~4のアルキル基であり、 $X$ は $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ または $-NHCO-$ で表わされる基であり、 $Ar^1$ は4価の芳香族基である。]

【0021】前記のポリアミド酸またはポリイミドは酸二無水物と一般式が化19

【化19】



【化19においてYはアミノ基またはイソシアネート基を示し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ はそれぞれ独立に水素もしくは炭素数1~4のアルキル基またはアルコキシ基をであって、これらのうち少なくとも2個以上はアルキル基またはアルコキシ基であり、 $X$ は $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ または $-NHCO-$ で表される基である。]で表されるジアミンまたはジイソシアネートとから合成される。

【0022】化19で表される化合物のうちYがアミノ基であるものとしては4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、4, 4'-

ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラn-プロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-ジメチル-5, 5'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジイソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 5-ジメチル-3', 5'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 5-ジメチル-3', 5'-ジイソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 5-ジエチル-3', 5'-ジイソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジn-プロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジイソプロピルジフェニルメタン、4,

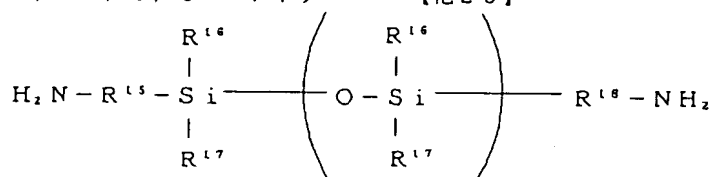
4'-ジアミノ-3, 3'-ジブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5-トリメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5-トリエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5-トリn-プロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5-トリイソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5-トリブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-メチル-3'-エチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-メチル-3'-イソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-エチル-3'-イソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-エチル-3'-ブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-イソプロピル-3'-ブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニル)イソプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニル)イソプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(3, 3', 5, 5'-テトラn-プロピルジフェニル)イソプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニル)イソプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(3, 3', 5, 5'-テトラブチルジフェニル)イソプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラn-プロピルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラブチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラn-プロピルジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラブチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラ

メチルジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラn-プロピルジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラブチルジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンズアニリド、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルベンズアニリド、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラn-プロピルベンズアニリド、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルベンズアニリド、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラブチルベンズアニリド等がある。

【0022】前記の化19で表される化合物のうち、Yがイソシアネート基であるものとしては、上記に例示したジアミンにおいて、アミノ基をイソシアネート基に換えたものを例示することができる。化19で表されるジアミンと併用するジアミンとしては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、メタトルイレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(DD E)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ビス(4-アミノクミル)ベンゼン(BAP)、1, 3-ビス(4-アミノクミル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(m-APPS)、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、および化20で表されるシロキサンジアミンがある。

【0023】

【化20】



〔化20においてR<sup>15</sup>およびR<sup>18</sup>は2価の有機基、R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>は1価の有機基であり、mは1~100の整数である。〕

【0024】化20中のR<sup>15</sup>およびR<sup>19</sup>としてはそれぞ

れ独立にトリメチレン基、テトラメチレン基、フェニレン基、トルイレン基等があり、R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>としてはそれぞれ独立にメチル基、エチル基、フェニル基等があり、複数個のR<sup>16</sup>および複数個のR<sup>17</sup>はそれぞれ同一で

も異なっているが、化20のシロキサンジアミンにおいて、 $R^1$  および  $R^4$  がどちらもトリメチレン基であり、 $R^2$  および  $R^3$  がどちらもメチル基である場合に、 $m$  が1のもの、平均10前後のもの、平均20前後のもの、平均30前後のもの、平均50前後のものおよび平均100前後のものは、それぞれLP-7100、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161CおよびX-22-161E（いずれも信越化学工業株式会社商品名）として市販されている。

【0025】酸無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビスフタル酸ヘキサフルオロイソプロピリデン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物 (EBTA)、デカメチレングリコールビストリメリテート二無水物 (DBTA)、ビスフェノールAビストリメリテート二無水物 (BABT)、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェニルベンゾイルオキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスフェニルビストリメリテート二無水物等が使用される。

【0026】これらのジアミン、酸無水物のなかから、得られるポリイミドの  $T_g$  が  $250^\circ\text{C}$  以上になるようにモノマーを適宜選択する。ポリイミドはポリアミド酸の熱または化学閉環によって得られる。本発明において用いられるワニスには必ずしも100%イミド化されていなくても良いが、完全にイミド化されていることが望ましい。

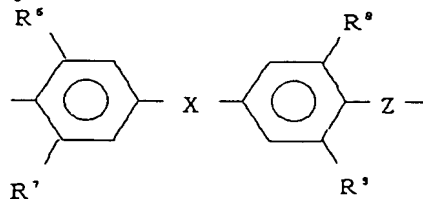
【0027】本発明において用いられる耐熱フィルムは、ポリイミド、ポリアミドや、ポリサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレートなどのエンジニアリングプラスチック等のフィルムが挙げられるが、ガラス転移温度 ( $T_g$ )、吸水率、熱膨張係数の点からポリイミドフィルムが好ましい。 $T_g$  が  $250^\circ\text{C}$  以上、吸水率が2%以下、熱膨張係数が  $3 \times 10^{-5}^\circ\text{C}^{-1}$  以下のフィルムが特に好ましい。耐熱フィルムは接着剤との接着力を増すために表面処理が必要である。表面処理の方法としては、アルカリ処理、シランカップリング処理等の化学処理、サンドブラスト等の物理処理、プラズマ処理、コロナ処理等のいずれの処理も使用可能であるが、接着剤の種類に応じて最も適した処理を用いればよい。本発明の接着剤

については、化学処理またはプラズマ処理が特に適している。接着剤はポリイミド単独でも良いし、ポリイミドとポリマレイミドとの混合物、あるいは更にエポキシ樹脂や硬化剤、硬化促進剤などを添加して用いても良い。またセラミック粉、ガラス粉などのフィラーやカップリング剤を添加しても良い。ポリアミド酸ワニスまたはポリイミドワニスを耐熱フィルムに塗布する方法は特に制限はない。ドクターブレードやナイフコーター、ダイコーター等いずれの方法で塗布しても良い。またワニス中にフィルムを通して塗工しても良いが、厚みの制御が難しいので好ましくはない。接着剤を塗布したフィルムを溶剤の除去やイミド化のために熱処理するが、熱処理温度はポリアミド酸であるかポリイミドであるかで異なる。ポリアミド酸ワニスの場合にはイミド化させるために  $T_g$  以上の温度が必要であるが、イミドワニスの場合には溶剤が除去できる温度であればよい。接着剤と耐熱フィルムの接着力を向上させるためには  $250^\circ\text{C}$  以上の温度で熱処理することが好ましい。

【0028】本発明の第二の発明において用いられる接着剤は、一般式が化21で表わされる構成単位を含む耐熱性樹脂のワニスを耐熱フィルムに塗布した後加熱して接着剤層を形成させるものであって、接着剤層の樹脂は化22、化23、化24、化25、化26の芳香族基に連結する基の10~90モル%がアミド基でありかつガラス転移温度が  $250^\circ\text{C}$  以上のものである。

【0029】

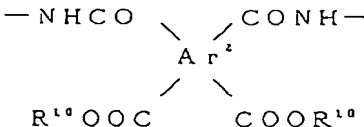
〔化21〕



【0030】〔化21〕において、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  はそれぞれ独立に水素もしくは炭素数1~4のアルキル基またはアルコキシ基であってこれらのうち少なくとも2個以上はアルキル基またはアルコキシ基であり、Xは  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$  または  $-\text{NHCO}-$  で表わされる基であり、Zは化22、化23、化24、化25、化26

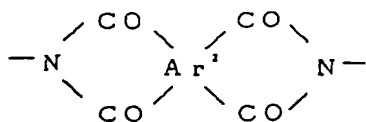
【0031】

〔化22〕

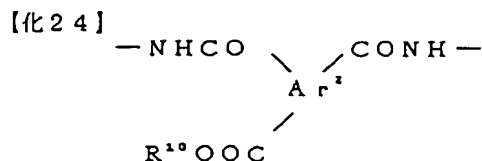


【0032】

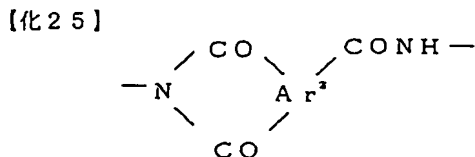
〔化23〕



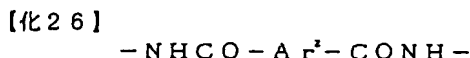
【0033】



【0034】



【0035】



【0036】（化22、化23、化24、化25、化26において $\text{Ar}^2$ は2～4個の芳香族基、 $\text{R}^{10}$ は水素または炭素数1～4のアルキル基である。）で表わされる基である。）

【0037】上記の接着剤は酸無水物またはジカルボン酸またはそのアミド形成性誘導体と化19で表される第一の発明で使用されるものと同じジアミンまたはジシシアネートとから合成される。上記ジアミンとは、第一の発明で化19で表されるジアミンと併用するジアミンとして例示されたジアミンと同じものが併用される。酸無水物としては、第一の発明で使用される酸無水物が同様に使用される。ジカルボン酸またはそのアミド形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ピフェニルカルボン酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等があり、これらのジカルボン酸のアミド形成性誘導体としては、これらのジカルボン酸のジクロリド、ジアルキルエステル等がある。

【0038】またジアミン、ジカルボン酸の一部をアミノ安息香酸等のアミノカルボン酸で置き換えても良い。これらのジアミン、酸無水物、ジカルボン酸のなかから、得られる樹脂の $T_g$ が $250^\circ\text{C}$ 以上になるようにモノマーを適宜選択する。ポリイミドとポリアミドを混合する場合には混合後の接着剤の $T_g$ が $250^\circ\text{C}$ 以上になれば良い。アミド基は(a)～(e)の基の合計の10～90モル%であり、好ましくは20～70モル%、より好ましくは30～50モル%である。10%より少ないと接着力が小さく、90%より多いと吸水率が大きくなる。ポリイミドはポリアミド酸の熱または化学閉環に

よって得られる。本発明において用いられるワニスは必ずしも100%イミド化されていなくても良いが、完全にイミド化されていることが望ましい。接着剤はポリアミドイミド単独でも良いし、ポリイミドとポリアミドとの混合物、あるいは更にエポキシ樹脂や硬化剤、硬化促進剤などを添加して用いても良い。またセラミック粉、ガラス粉などのフィラーやカップリング剤を添加しても良い。

【0039】耐熱性接着剤ワニスを耐熱フィルムに塗布する方法は特に制限はない。ドクターブレードやナイフコーター、ダイコーター等いずれの方法で塗布しても良い。またワニス中にフィルムを通して塗工しても良いが、厚みの制御が難しいので好ましくはない。接着剤を塗布したフィルムを溶剤の除去やイミド化のために熱処理するが、熱処理温度はポリアミド酸ワニスであるかポリイミドワニスであるかで異なる。ポリアミド酸ワニスの場合にはイミド化させるために $T_g$ 以上の温度が必要であるが、イミドワニスの場合には溶剤が除去できる温度であれば良い。接着剤と耐熱フィルムの接着力を向上させるためには $250^\circ\text{C}$ 以上の温度で熱処理することが好ましい。

【0040】以上本発明の第一の発明、第二の発明で得られた複合接着シートは、リードフレーム、セラミック板、金属板、金属箔、プラスチックフィルム、プラスチック板、積層板などの被着体に重ねるか、被着体の間に挟んで接着剤の熔融温度以上の温度で加熱、加圧することによって接着される。図1は本発明の複合接着シートによってLSIチップ2とリードフレーム3を接着させた断面図で、5はワイヤ、6は封止材である。

【0041】

## 【実施例】

## 実施例1

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、塩化カルシウム管を備えた四つ口フラスコに、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニルメタン (IPDDM) 3.66 g (10ミリモル)、およびN, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 28.3 gを入れ、溶解した。次に、 $5^\circ\text{C}$ を越えないように冷却しながらビスフェノールAビストリメリテート二無水物 (BAPT) 5.76 g (10ミリモル) を少しずつ加えた後、 $5^\circ\text{C}$ を越えないように冷却しながら1時間、次いで、室温で6時間反応させてポリアミド酸を合成した。得られたポリアミド酸のワニスに無水酢酸2.55 gおよびピリジン1.98 gを加え、室温で3時間反応させてポリイミドを合成した。得られたポリイミドのワニスを水に注いで得られる沈殿を分離、粉碎、乾燥してポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末をDMFに0.1 g/dlの濃度で溶解し、 $30^\circ\text{C}$ で測定したときの還元粘度は0.57 dl/gであった。また、このポリイミド粉末を種々の有機溶剤に5 wt%の濃度になるよう



に添加して室温で溶解状態を観察することによって溶解性試験を行なった。その結果、該ポリイミド粉末は、DMF、N-メチルピロリドン (NMP)、塩化メチレン、ジオキサン、THF、トルエンに可溶であった。さらに、このポリイミド粉末をDMFに溶解し、得られたワニスガラス板上に流延した。100℃で10分乾燥した後、剥離し、鉄枠にとめて250℃で1時間乾燥してフィルムを得た。このようにして得られたフィルムを用いてペネトレーション法により荷重25 kg/cm<sup>2</sup>、昇温速度10℃/分の条件でポリイミドのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を測定したところ261℃であった。熱分解温度は405℃であった。フィルムを25℃の水中に24時間浸漬したときの吸水率は0.3%であった。

また得られたフィルムを180度の角度に折り曲げて可とう性試験を行なったところ、フィルムは割れず良好な可とう性を示した。ポリイミドのNMPワニスをプラズマ処理したユービレックスSフィルム上に塗布した後、100℃で10分、さらに300℃で10分乾燥して複合シートを得た。この複合シートを42アロイに重ねて350℃、3MPaで5秒おしつけた後、90度引きはがし強さを測定したところ、0.8 kN/mであった。この複合シートを用いて図1のように半導体チップをパッケージした後、85℃、85%RHの条件で48h吸湿処理した後、260℃のはんだ浴につけたがクラックは発生しなかった。

#### 【0042】実施例2

ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物 (DSDA) 3.58 g (10ミリモル)、IPDDM 1.83 g (5ミリモル)、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (BAPP) 2.05 g (5ミリモル) を用いる以外は実施例1と同様にしてポリイミド酸ワニスを得た。このポリイミド酸ワニスを実施例1と同様にしてポリイミド粉末を得た。還元粘度は1.39 dl/g、T<sub>g</sub>は268℃、熱分解温度は410℃であった。また吸水率は0.7%であった。上記ポリイミド酸ワニスをを用いて、100℃10分、300℃15分熱処理する以外は実施例1と同様にして複合シートを得た。42アロイとの接着力は1.2 kN/mであり、実施例1と同様にして得た半導体パッケージは吸湿後のはんだ処理によってクラックは発生しなかった。

#### 【0043】実施例3

BABTのかわりに3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物 (BTDA) 3.22 g (10ミリモル)、DMFのかわりにNMP 20.6 gを使用する以外は実施例1と同様にしてポリイミド酸ワニスを得た。このワニスにキシレン 10 gを添加して180℃で5時間加熱してポリイミドワニスを得た。還元粘度は0.48 dl/g、T<sub>g</sub>は300℃、熱分解温度は405℃であった。また吸水率は1.0%であった。ア

ルカリ処理後、シランカップリング処理したカプトンフィルムに上記ポリイミドワニスを塗布し、100℃10分、275℃10分熱処理して複合シートを得た。42アロイとの接着力は0.92 kN/mであり、実施例1と同様にして得た半導体パッケージは吸湿後のはんだ処理によってクラックは発生しなかった。

#### 【0044】実施例4

BABT 5.76 g (10ミリモル)、IPDDM 2.38 g (6.5ミリモル)、メタトルイレンジアミン (MTDA) 0.43 g (3.5ミリモル) を用いる以外は実施例1と同様にしてポリイミド粉末を得た。還元粘度は0.61 dl/g、T<sub>g</sub>は275℃、熱分解温度は415℃であった。また吸水率は0.5%であった。上記ポリイミドのNMPワニスをアルカリ処理したユービレックスSフィルム上に塗布した後、100℃で10分、さらに300℃で10分乾燥して複合シートを得た。42アロイとの接着力は0.85 kN/mであり、実施例1と同様にして得た半導体パッケージは吸湿後のはんだ処理によってクラックは発生しなかった。

#### 【0045】実施例5

DSDA 3.58 g (10ミリモル)、IPDDM 0.92 g (2.5ミリモル)、BAPP 3.08 g (7.5ミリモル) を用いる以外は実施例3と同様にしてポリイミド粉末を得た。還元粘度は1.16 dl/g、T<sub>g</sub>は256℃、熱分解温度は440℃であった。また吸水率は1.2%であった。上記ポリイミドのDMAcワニスをプラズマ処理したユービレックスSフィルム上に塗布した後、100℃で10分、さらに250℃で10分乾燥して複合シートを得た。42アロイとの接着力は1.35 kN/mであり、実施例1と同様にして得た半導体パッケージは吸湿後のはんだ処理によってクラックは発生しなかった。

#### 【0046】比較例1

DSDA 3.58 g (10ミリモル)、IPDDM 0.55 g (1.5ミリモル)、m-APPS 3.67 g (8.5ミリモル) を用いる以外は実施例1と同様にしてポリイミド粉末を得た。還元粘度は0.65 dl/g、T<sub>g</sub>は232℃、熱分解温度は455℃であった。また吸水率は2.2%であった。上記ポリイミドのNMPワニスをプラズマ処理したユービレックスSフィルム上に塗布した後、100℃で10分、さらに300℃で10分乾燥して複合シートを得た。42アロイとの接着力は1.05 kN/mであった。実施例1と同様にして得た半導体パッケージは吸湿後のはんだ処理によってクラックが発生した。

#### 【0047】比較例2

BAPP 4.10 g (10ミリモル) をDMF 24.5 gに溶解し、トリエチルアミン 2.02 g (20ミリモル) を添加した後、5℃以下に冷やしながらいソフタル酸クロリド 2.03 g (10ミリモル) を少

しづつ添加した。5℃以下で5時間反応した後、実施例1と同様にしてポリアミド粉末を得た。還元粘度は0.50dl/g、Tgは219℃、熱分解温度は425℃であった。また吸水率は2.2%であった。上記ポリミドのNMPワニスをプラズマ処理したユーピレックスSフィルム上に塗布した後、100℃で10分、さらに300℃で10分乾燥して複合シートを得た。42アロイとの接着力は1.55kN/mであった。実施例1と同様にして得た半導体パッケージは吸湿後のはんだ処理によってクラックが発生した。

#### 【0048】合成例1

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、塩化カルシウム管を備えた四つ口フラスコに、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトライソプロピルジフェニルメタン(IPDDM)3.66g(10ミリモル)、およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)28.3gを入れ、溶解した。次に、5℃を越えないように冷却しながらビスフェノールAビストリメリテート二無水物(BABT)5.76g(10ミリモル)を少しずつ加えた後、5℃を越えないように冷却しながら1時間、次いで、室温で6時間反応させてポリアミド酸を合成した。得られたポリアミド酸のワニスを無水酢酸2.55gおよびピリジン1.98gを加え、室温で3時間反応させてポリイミドを合成した。得られたポリイミドのワニスを水に注いで得られる沈殿を分離、粉碎、乾燥してポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末をDMFに0.1g/dlの濃度で溶解し、30℃で測定したときの還元粘度は0.57dl/gであった。さらに、このポリイミド粉末をDMFに溶解し、得られたワニスをガラス板上に流延した。100℃で10分乾燥した後、剥離し、鉄枠にとめて250℃で1時間乾燥してフィルムを得た。このようにして得られたフィルムを用いてペネトレーション法により荷重25kN/cm<sup>2</sup>、昇温速度10℃/分の条件でポリイミドのガラス転移温度(Tg)を測定したところ261℃であった。熱分解温度は405℃であった。フィルムを25℃の水中に24時間浸漬したときの吸水率は0.3%であった。

#### 【0049】合成例2

2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)4.10g(10ミリモル)をDMF24.5gに溶解し、トリエチルアミン2.02g(20ミリモル)を添加した後、5℃以下に冷やしながらインフタル酸クロリド2.03g(10ミリモル)を少しずつ添加した。5℃以下で5時間反応した後、合成例1と同様にしてポリアミド粉末を得た。還元粘度は0.50dl/g、Tgは219℃、熱分解温度は425℃であった。また吸水率は2.2%であった。

#### 【0050】合成例3

4,4'-ジアミノジフェニルスルホン1.74g(7ミリモル)、BAPP1.23g(3ミリモル)をDM

F20gに溶解し、トリエチルアミン2.02g(20ミリモル)を添加した後、5℃以下に冷やしながらインフタル酸クロリド2.03g(10ミリモル)を少しずつ添加した。5℃以下で5時間反応した後、合成例1と同様にしてポリアミド粉末を得た。還元粘度は0.45dl/g、Tgは260℃、熱分解温度は435℃であった。また吸水率は2.5%であった。

#### 【0051】実施例6

合成例1のポリイミド85wt%と合成例2のポリアミド15wt%とを混合したDMFワニスをプラズマ処理したユーピレックスSフィルム上に塗布した後、100℃で10分、さらに250℃で10分乾燥して複合シートを得た。この複合シートを42アロイに重ねて350℃、3MPaで5秒おしつけた後、90度引きはがし強さを測定したところ、1.2kN/mであった。なお、ブレンドフィルムのTgは255℃、吸水率は0.6%であった。この複合シートを用いて図1のように半導体チップをパッケージした後、85℃、85%RHの条件で48h吸湿処理した後、260℃のはんだ浴につけたがクラックは発生しなかった。

#### 【0052】比較例3

合成例2のポリアミドのDMFワニスを実施例1と同様にして複合シートを得た。42アロイとの接着力は1.55kN/mであった。実施例1と同様にして得た半導体パッケージは吸湿後のはんだ処理によってクラックが発生した。

#### 【0053】比較例4

合成例1のポリイミドのDMFワニスを実施例1と同様にして複合シートを得た。しかしユーピレックスフィルムとの接着力が弱く、ときどき剥離する場合があった。

#### 【0054】実施例7

合成例1のポリイミド60wt%と合成例3のポリアミド40wt%とを混合したNMPワニスをを用い、100℃、10分、さらに300℃、10分で熱処理する以外は実施例1と同様にして複合シートを得た。この複合シートの42アロイとの接着力は1.6kN/mであった。なお、ブレンドフィルムのTgは260℃、吸水率は1.1%であった。この複合シートを用いて実施例1と同様にして得た半導体パッケージは吸湿後のはんだ処理によってもクラックが発生しなかった。

#### 【0055】実施例8

IPDDM1.83g(5ミリモル)、BAPP2.05g(5ミリモル)、無水トリメリット酸クロリド0.64g(3ミリモル)、トリエチルアミン0.30g(3ミリモル)、NMP30gを用いる以外は合成例2と同様にしてポリアミド酸ワニスを得た。このワニスを5℃以下でビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物(DSDA)2.51g(7ミリモル)を少しずつ添加した後、5℃以下で5時間反応した。その後、無水酢酸、ピリジンを添加して合成例1と同様にし

てポリアミドイミド粉末を得た。このポリアミドイミドの還元粘度は0.65dl/g、 $T_g$ は257℃、熱分解温度は385℃であった。また吸水率は1.0%であった。アルカリ処理後、シランカップリング処理したカプトンフィルムに上記のポリアミドイミドをDMAcに溶解したワニスを塗布し、100℃10分、275℃10分熱処理して複合シートを得た。42アロイとの接着力は1.4kN/mであり、実施例1と同様にして得た半導体パッケージは吸湿後のはんだ処理によってクラックは発生しなかった。

【0056】

【発明の効果】本発明の複合シートは吸湿率が低く、耐熱性が高いので、半導体パッケージの信頼性向上に効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】複合シートの使用状態を示す断面図である。

【符号の説明】

1. 複合シート
2. LSIチップ
3. リードフレーム

【図1】

